

Smoothing agents for use in wool combing oils - comprise di:alkyl ether(s), alkyl ester(s) of mono- or di-acid(s) or ester(s) of poly:hydric alcohol(s) and mono-acid(s)

Patent Number : DE4114240

International patents classification : B05D-003/02 D06M-013/224 D06M-013/165 D06M-013/17

• Abstract :

EP:582609 B The use of one or more compounds having solidification points above 25 deg C selected from the group consisting of (A) dialkyl ethers containing 2 identical or different aliphatic hydrocarbon radicals each containing 6 to 22 carbon atoms, (B) carboxylic acid esters of aliphatic monocarboxylic and/or dicarboxylic acids containing 2 to 22 carbon atoms and aliphatic monohydric alcohols containing 1 to 22 carbon atoms and (C) esters of dihydric, trihydric and/or tetrahydric aliphatic alcohols containing 2 to 22 carbon atoms and aliphatic monocarboxylic acids containing 2 to 22 carbon atoms as smoothing agents in combing oils for the production of combed slivers of wool. (Dwg 0/0)
US5464660 A Combed slivers of wool are produced from washed and carded wool bearing a combing oil applied after washing and before carding. Oil comprises a smoothing amt. of one or more cpds. of m.pt. above 25 deg.C, comprising (a) dialkyl ethers contg. two opt. different (6-22C) aliphatic hydrocarbon gps.; (b) carboxylic acid esters of (2-22C) aliphatic mono- or dicarboxylic acids or (1-22C) aliphatic mono-hydric alcohols; or (c) esters of di-, tri- or tetrahydric (2-22C) aliphatic alcohols and (2-22C) aliphatic monocarboxylic acids.
ADVANTAGE - Wool obtd. has high deg. of smoothness with min. redn. of staple length, combing waste and electrostatic charging. (Dwg 0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE4114240 A 19921105 DW1992-46 D06M-013/224 * AP: 1991DE-4114240 19910502

WO9219805

A1 19921112 DW1992-48 D06M-013/224 Ger 25p AP: 1992WO-EP00903 19920423 DSNW: AU CA JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU MC NL SE AU9216505 A 19921221 DW1993-11 D06M-013/224 FD: Based on WO9219805 AP: 1992AU-0016505 19920423; 1992WO-EP00903 19920423
EP:582609 A1 19940216 DW1994-07 D06M-013/224 Eng FD: Based on WO9219805 AP: 1992EP-0909176 19920423; 1992WO-EP00903 19920423 DSR: BE DE FR GB IT
EP:582609 B1 19950524 DW1995-25 D06M-013/224 Eng 10p FD: Based on WO9219805 AP: 1992EP-0909176 19920423; 1992WO-EP00903 19920423 DSR: DE FR GB IT
DE59202361 G 19950629 DW1995-31 D06M-013/224 FD: Based on EP:582609; Based on WO9219805 AP: 1992DE-5002361 19920423; 1992EP-0909176 19920423; 1992WO-EP00903 19920423
AU:662140 B 19950824 DW1995-42 D06M-013/224 FD: Previous Publ. AU9216505; Based on WO9219805 AP: 1992AU-0016505 19920423
US5464660 A 19951107 DW1995-50 B05D-003/02 6p FD: Based on WO9219805 AP: 1992WO-EP00903 19920423; 1994US-0140116 19940408

Priority n° : 1991DE-4114240 19910502

Covered countries : 18

Publications count : 8

Cited patents : EP-280206; GB-208479; GB-547667; US2212369

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA

Inventor(s) : BECKER W; HOFFMANN R; KIRAY YC; MATHIS R; ROBRAHN K; STAPPER-DRUYEN S; KIRAY Y

• Accession codes :

Accession N° : 1992-374143 [46]

Sec. Acc. n° CPI : C1992-166052

• Derwent codes :

Manual code : CPI: E10-E04G E10-E04K

E10-G02 E10-H01E F01-F01 H08-D06

Derwent Classes : E17 F06 H08

• Update codes :

Basic update code : 1992-46

Equiv. update code : 1992-48; 1993-11; 1994-07; 1995-25; 1995-31; 1995-42; 1995-50

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : D06M 13/224, 13/165	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/19805 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. November 1992 (12.11.92)
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00903</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 23. April 1992 (23.04.92)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 41 14 240.3 2. Mai 1991 (02.05.91) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE)</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECKER, Wolfgang [DE/DE]; Nordstraße 176, D-4050 Mönchengladbach 2 (DE); MATHIS, Raymond [FR/DE]; Sandstraße 16, D-4000 Düsseldorf (DE). STAPPER-DRUYEN, Sylvia [DE/DE]; Steinmetzstraße 23, D-4050 Mönchengladbach (DE). ROBRAHN, Karin [DE/DE]; Große Furth 31, D-4020 Mettmann (DE). HOFFMANN, Rainer [DE/DE]; Marin Luther Straße 14, D-2820 Bremen 71 (DE). KIRAY, Yasar, Cüneyt [TR/DE]; Hammersbecker Straße 150, D-2820 Bremen 70 (DE).</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>(74) Anwalt: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE).</p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </p> </div> </div>		
<p>(54) Title: USE OF SPECIAL COMPOUNDS AS SMOOTHING AGENTS IN COMBING OILS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON SPEZIELLEN VERBINDUNGEN ALS GLÄTTEMITTEL IN KÄMMÖLEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p style="margin-left: 20px;">Special compounds having setting point above 25 °C selected from the group of the dialkyl ethers and/or carboxylic acid esters are used as smoothing agents in combing oils for the production of wool combed slivers.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p style="margin-left: 20px;">Beschrieben wird die Verwendung von speziellen Verbindungen mit Erstarrungspunkten über 25 °C, ausgewählt aus der Gruppe der Dialkylether und/oder Carbonsäureester als Glättemittel in Kämmölen für die Kammzugherstellung von Wolle.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TC	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

-1-

"Verwendung von speziellen Verbindungen als Glättemittel in Kämmölen"

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen mit Erstarrungspunkten über 25 °C, ausgewählt aus der Gruppe der Dialkylether mit 2 gleichen oder verschiedenen Kohlenwasserstoffresten, Carbonsäureester von Mono- und/oder Dicarbonsäuren und aliphatischen monofunktionellen Alkoholen und Ester von zwei-, drei- und/oder vierwertigen Alkoholen und aliphatischen Monocarbonsäuren als Glättemittel in Kämmölen für die Kammzugherstellung von Wolle sowie ein Verfahren zum Glätten von Wolle bei der Kammzugherstellung unter Einsatz der Verbindungen ausgewählt aus der vorgenannten Gruppe mit Erstarrungspunkten über 25 °C.

Wolle, die zu Kammzügen verarbeitet werden soll, muß vor dem Spinnprozeß durch einen intensiven Waschvorgang von anorganischen Faserbegleitstoffen wie Sand, Staub und Salze des Wollschweißes und von organischen Faserbegleitstoffen wie Stroh, Futterreste, Wollfett und Schweiß befreit werden. Durch Entfernen der Faserbegleitstoffe, insbesondere durch das Entfernen der Wollwachse und Wollfette, werden die statischen und dynamischen Reibungsverhältnisse der Wolle stark verändert, so daß die Weiterverarbeitung der Wolle, insbesondere dort, wo intensive Faser/Faser- und Faser/Metall-Reibungen auftreten, äußerst problematisch wird. Vor allem während des Krempelvorganges, in dem durch Parallelisieren und Feinöffnen ein Faserverband (Krempelband) hergestellt wird, wird das Wollfasermaterial stark beansprucht. Diese Beanspruchung führt häufig zu elektrostatischen Aufladungen und zu einer Reduzierung der mittleren Stapellänge der Wolle sowie zu vermehrtem

- 2 -

Kämmabfall. Um der elektrostatischen Aufladung, der Stapeleinkürzung und dem Kämmabfall entgegenzuwirken, ist es erforderlich, die Wolle nach dem Waschvorgang und vor dem Krempeln mit Kämmölen auszurüsten. Üblicherweise werden bei 20 °C bis 25 °C (Raumtemperatur) flüssige Glättemittel, wie Olivenöl, Erdnußöl, Olein, Fette, Fettsäureester und Mineralöle verschiedener Art in Kombination mit Emulgatoren als Kämmöle benutzt (vergleiche Handbuch für Textilingenieure und Textilpraktiker, herausgegeben von Prof. E. Wagner, 2. Auflage, 1974, Oskar-Spohr-Verlag, Frankfurt am Main, Seiten 47 ff. und vergleiche "Textil praxis international", 45. Jg., Konradin Verlag, Leinfelden, Oktober 1990, Aufsatz von W. Becker, Seiten 1035-1038). Im Sinne der Erfindung wird demgemäß der Begriff der Kämmöle für die Mischung von Glättemittel und Emulgatoren verwendet.

Obgleich diese flüssigen Kämmöle in der Lage sind, die Stapeleinkürzung, den Kämmabfall und die elektrostatische Wirkung günstig zu beeinflussen, besteht weiterhin ein Bedarf an Kämmölen, die verbesserte Wirkungen zeigen. So kann bei einer Reduzierung der elektrostatischen Aufladung die Krempelgeschwindigkeit erhöht und dank reduzierter Stapeleinkürzung die Produktqualität angehoben werden, was für die Kammzughersteller von enormem wirtschaftlichen Nutzen ist.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-37 06 362 sind Dialkyletherverbindungen bekannt mit gleichen oder verschiedenen gesättigten und/oder ungesättigten Kohlenwasserstoffresten mit 6 bis 24 C-Atomen. Diese Dialkyletherverbindungen können unter anderem auch in Form von Dispersionen als Glättemittel auf Textilfasermaterialien unterschiedlicher Art aufgebracht werden, wodurch eine Verminderung der Reibung zwischen Fasern und Metall erreicht

- 3 -

wird. Obgleich in der genannten Offenlegungsschrift als Textilfasermaterialien auch Wolle behandelt wird, ist dort kein Hinweis zu entnehmen, daß besonders durch Behandlung mit Dialkylethern mit Erstarrungspunkten über 25 °C die Stapeleinkürzung, der Kämmabfall und die elektrostatische Aufladung verbessert wird.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-26 21 881 sind als Glättemittel ein Gemisch aus Festsäureestern von Fettsäuren mit 14 bis 18 C-Atomen und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen, Paraffine des Schmelzbereiches 40 bis 60 °C und Fettsäureamidopolyaminen bekannt. Derartige Glättemittel verleihen damit behandelten Textilfasermaterialien unter anderem auch Wolle, die notwendige Glätte für die Weiterverarbeitung.

In der britischen Patentschrift GB-C-12 90 688 werden textile Ausrüstungsmittel beschrieben, die Ester von Monocarbonsäuren mit 16 bis 30 C-Atomen und langkettigen monofunktionellen Alkoholen mit 12 bis 30 C-Atomen, enthalten. Damit applizierte, natürliche und vor allem synthetische Fasern haben den Vorteil, schmutzabweisend zu sein.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Verbindungen zur Verwendung in Kämmölen bereitzustellen, die Wolle eine gute Glätte verleihen, die Stapeleinkürzung, den Kämmabfall und die elektrostatische Aufladung minimieren. Zudem sollten die Verbindungen, wie für Kämmöle üblich, leicht auswaschbar sein und keine harzigen, verklebenden oder gar wollschädigenden Bestandteile enthalten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die Aufgabe gelöst werden kann durch die Verwendung von Verbindungen mit

Erstarrungspunkten über 25 °C, ausgewählt aus der Gruppe der Dialkylether, Carbonsäureester von Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit monofunktionellen Alkoholen und Estern von zwei-, drei- und/oder vierwertigen Alkoholen mit aliphatischen Monocarbonsäuren.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von einer oder mehreren Verbindungen mit Erstarrungspunkten über 25 °C, ausgewählt aus der Gruppe

- A) Dialkylether mit 2 gleichen oder verschiedenen aliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit je 6 bis 22 C-Atomen,
- B) Carbonsäureester von aliphatischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen und
- C) Ester von zwei-, drei- und/oder vierwertigen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen

als Glättemittel in Kämmölen für die Kammzugherstellung von Wolle.

In der vorliegenden Erfindung steht der Begriff des Erstarrungspunktes für den sogenannten Steigschmelzpunkt gemäß der Definition in Römpps Chemie-Lexikon, 8. Aufl., Bd. 5, Seite 3727 f, Stuttgart (1987). Demnach ist der Erstarrungspunkt diejenige Temperatur, bei der die Probe, die sich in einer beiderseits offenen in ein Wasserbad eingehängten Kapillare, befindet, im Glasröhrchen zu steigen beginnt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Glättemittel, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Verbindungen A), B) und C) sollen alle einen Erstarrungspunkt über 25 °C aufweisen. Bevorzugt werden Verbindungen, die einen Erstarrungspunkt von 30 °C bis 100 °C zeigen und

insbesondere bis 80 °C. Der physikalische Zustand, definiert über den Erstarrungspunkt, der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen ist erfindungswesentlich, da nur bei Raumtemperatur feste Verbindungen im Sinne der Erfindung zum Einsatz kommen sollen. So konnten eigene Vergleichsversuche zeigen, daß Verbindungen mit vergleichbarer chemischer Struktur signifikant unterschiedliche Reibungswerte, Wollängen und Kämmabfälle zeigen, je nach den Erstarrungspunkten der Verbindungen.

Die erfindungsgemäßen Dialkylether sind handelsübliche Produkte und werden in der Regel durch katalytische Dehydratisierung von Alkoholen oder durch Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Alkoholen (Williamson-Synthese) hergestellt, beispielsweise gemäß den Ausführungen in Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 8 (1974), Seite 146-156, Verlag Chemie, Weinheim. Die erfindungsgemäß verwendeten Dialkylether können symmetrisch und/oder unsymmetrische Dialkylether mit zwei gleichen oder mit verschiedenen aliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit je 6 bis 22 C-Atomen sein. Die über den Ethersauerstoff miteinander verbundenen beiden aliphatischen Kohlenwasserstoffreste können gesättigter und/oder ungesättigter Natur, verzweigt und/oder unverzweigt sein. Bevorzugt werden Dialkylether mit zwei gleichen oder verschiedenen aliphatischen, gesättigten Kohlenwasserstoffresten mit je 6 bis 22 C-Atomen und vorzugsweise mit je 8 bis 22 C-Atomen. Aufgrund der biologischen Abbaubarkeit werden zweckmäßigerweise Dialkylether verwendet, die gleiche oder verschiedene aliphatische, gesättigte, unverzweigte Kohlenwasserstoffreste mit je einer geraden Anzahl von C-Atomen tragen. Besonders geeignete Dialkylether sind Ditalgether, Distearylether, Dilaurylether und/oder technische Mischungen wie Dikokosfettalkoholether.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen mit Erstarrungspunkten über 25 °C können auch ausgewählt sein aus der Gruppe Carbonsäureester von aliphatischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen monofunktionellen Alkohol mit 1 bis 22 C-Atomen. Carbonsäureester sind ebenfalls handelsübliche Produkte und werden durch Veresterung der Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit den monofunktionellen Alkoholen in entsprechenden Mengenverhältnissen oder durch Umesterung von Carbonsäureester mit weiteren monofunktionellen Alkoholen in erhalten. Die erfindungsgemäß verwendeten Monocarbonsäureester können abgeleitet sein von aliphatischen, gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen. Geeignete Monocarbonsäuren sind Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Heptadecansäure, Stearinsäure, Behensäure, Ölsäure, Ricinusölsäure, Linol- und/oder Linolensäure. Geeignete aliphatische Dicarbonsäuren sind endständig Carboxylgruppen terminierte, gesättigte und/oder ungesättigte Dicarbonsäuren wie Azelainsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure und/oder Adipinsäure. Als aliphatische monofunktionelle Alkohole können gesättigte und/oder ungesättigte sowie verzweigte und/oder unverzweigte Alkohole mit 1 bis 22 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, Butanol, Propanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Pelargonalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, n- und Isopentadecanol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Behenylalkohol, Oleylalkohol, Ricinolalkohol und/oder Linolenylalkohol eingesetzt werden. Besonders geeignet sind von diesen die aliphatischen, gesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten monofunktionellen Alkohole. Sehr gute Carbonsäureester sind Stearylstearat, Methylstearat, Methylbehenat, Laurylstearat, Decylstearat, Octylbehenat,

- 7 -

Butylbehenate, Dimethyloxalat, Dimethylsebacinat und/oder Dioctyladipat.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Verbindungen noch ausgewählt sein aus der Gruppe der Ester von zwei-, drei- und/oder vierwertigen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen. Bevorzugt werden Ester von gesättigten aliphatischen zwei-, drei- und/oder vierwertigen Alkoholen, wie von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Neopentylglykol, Butandiole, Hexandiole, 1,2,4-Butantriol, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit und/oder Glycerin. Geeignete aliphatische Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen sind bereits bei der Diskussion der Carbonsäureester von aliphatischen monofunktionellen Alkoholen besprochen worden. Die Ester des Glycerins, die Triglyceride, können natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs sein. Bevorzugt werden Triglyceride natürlichen Ursprungs, wie Kokosfett, Palmkernfett, Lorbeerfett, Kakaobutter und Rindertalg sowie die hydrierten pflanzlichen Öle, wie hydriertes Sojaöl, hydriertes Ricinusöl und hydriertes Rüböl. Selbstverständlich können die natürlich vorkommenden Triglyceride durch Umesterung mit einer der vorgenannten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen modifiziert werden. Die Herstellung der ebenfalls geeigneten Ester von den weiteren zwei-, drei- und/oder vierwertigen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 22 C-Atomen erfolgt in der Regel durch direkte Veresterung der aliphatischen Monocarbonsäure mit dem Alkohol. Ganz besonders geeignete Verbindungen der Gruppe C) sind Glycerintristearat, Trimethylolpropantristearat, Glycerinmonolauryldistearat.

Erfindungsgemäß können eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den beschriebenen Gruppen verwendet werden. Die

Mischungsverhältnisse der Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe A), B) und C) sind in weiten Grenzen variierbar, und werden lediglich limitiert durch die Mischbarkeit- bzw. Homogenisierbarkeit der Verbindungen miteinander.

Besonders gute Glätteeigenschaften zeigen eine oder mehrere Verbindungen mit den genannten Erstarrungspunkten, die ausgewählt sind aus der Gruppe der

- B) Carbonsäureester von aliphatischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen, monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen und
- C) Ester von zwei-, drei- und/oder vierwertigen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen.

Von diesen Verbindungen werden wiederum bevorzugt Carbonsäureester von aliphatischen, gesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen, gesättigten monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen und Ester von gesättigten zwei-, drei- und/oder vierwertigen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen, gesättigten Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen verwendet. Von den Estern der gesättigten drei- und/oder vierwertigen Alkohole werden ganz besonders die Ester von Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden als Glättemittel in Kammölen in Mengen von 50 bis 95 Gew.-% in Abmischung mit Emulgatoren sowie üblichen Hilfsmitteln verwendet. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in Mengen von 50 bis 90 Gew.-% abgemischt mit Emulgatoren in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% verwendet, wobei sich die Mengen zu 100 Gew.-% addieren müssen. Die

abgemischten Emulgatoren können nichtionischen, kationischen, anionischen und/oder amphoteren Charakter in Wasser zeigen. Geeignete nichtionische Emulgatoren sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte und/oder propoxylierte Fette, Öle, Fettalkohole mit 8 bis 24 C-Atomen, Fettamine mit 8 bis 24 C-Atomen im Fettrest und/oder C₈-C₁₈-Alkylphenole. Als Beispiele seien genannt Ricinusöl mit 25 Mol Ethylenoxid (EO), Talgalkohol mit 5 Mol EO, Talgalkohol mit 20 Mol EO Talgalkohol mit 9 Mol Propylenoxid (PO) und 5,5 Mol EO, (12/14 Lauroalkohol mit 5 PO und 4 EO), C₁₂-C₁₈-Kosalkohol mit 10 Mol EO, Nonylphenol mit 10 Mol EO und/oder Fettamine, wie Kokosamin, Talgamin, Oleylamin mit 2 bis 20 Mol EO. Als kationische Emulgatoren kommen alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte und/oder propoxylierte Alkylamine mit 10 bis 22 C-Atomen im Alkylrest in Form ihrer Ammoniumsalze in Frage, beispielsweise Stearylamin mit 10 Mol EO. Geeignete anionische Emulgatoren sind beispielsweise Alkali-und/oder Ammoniumsalze von C₆-C₂₄-Fettsäuren, C₈-C₂₂-Alkyl-und/oder C₈-C₂₂-Alkylethersulfate, C₈-C₂₂-Alkyl- und/oder C₈-C₂₂-Alkylbenzolsulfonate, C₈-C₂₂-Alkyl-und/oder C₈-C₂₂-Alkylbenzolsulfosuccinate und/oder C₈-C₂₂-Alkyl-und/oder C₈-C₂₂-Alkyletherphosphate. Beispiele für amphotere Emulgatoren sind C₈-C₂₂-Alkyldimethylbetaine, N-C₈-C₂₂-Alkylamidobetaine und/oder von Aminosäuren abzuleitende Amphotenside.

Zur Herstellung der Kämmele werden die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen zusammen mit einem oder mehreren sich nicht störenden Emulgatoren bei 40 bis 100 °C aufgeschmolzen und verrührt.

Häufig werden von Kämmele neben den Gleiteigenschaften noch weitere Eigenschaften verlangt, wie geringes Schäumen, Weichmachung, und keine oder höchstens nur geringe Vergilbungen auf der Wollflocke. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, können,

- 10 -

abgemischt mit den erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen und Emulgatoren, gegebenenfalls übliche Hilfsmittel in Mengen von 0 bis 20 Gew.-% - bezogen auf 100 Gew.-% Kammöl - beigemischt werden. Als übliche Hilfsstoffe seien beispielsweise Antioxidantien, Entschäumer, Stabilisatoren, Antistatika, Konservierungsmittel, pH-Wert-Regulantien und/oder Duftstoffe genannt. Derartige übliche Hilfsstoffe sind aus dem Stand der Technik bekannt. Eine beispielhafte Aufzählung geeigneter üblicher Hilfsstoffe ist der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-37 06 362 zu entnehmen.

Die Kammöle, in denen die erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden, können pur oder in Form von Dispersionen auf die Wolle aufgetragen werden. Für den Auftrag der reinen Kammöle werden die erfindungsgemäßen Verbindungen abgemischt mit Emulgatoren sowie ggf. üblichen Hilfsstoffen aufgeschmolzen und mit Hilfe üblicher Apparaturen wie Dosierpumpensysteme oder Aufsprühsysteme auf die Wolle aufgebracht. Des weiteren können die Kammöle als wäßrige oder organische Dispersionen aufgetragen werden. Bei organischen Dispersionen sind geeignete organische Lösungsmittel, beispielsweise aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Cyclohexan, Toluol, Xylol oder halogenierte, vorzugsweise chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid oder Perchloräthylen. Aus Umwelt- und Sicherheitsgesichtspunkten heraus sind wäßrige Dispersionen von Kammölen jedoch vorzuziehen. Zur Herstellung der wäßrigen Dispersionen der Kammöle werden die Kammöle bei 40 bis 100 °C geschmolzen, bevor das Wasser, gegebenenfalls unter Druck, zugegeben wird. Es ist jedoch auch möglich, die geschmolzenen Kammöle zu 50 bis 100 °C heißem Wasser zu geben. Es entstehen feinteilige, wäßrige Dispersionen mit Feststoffgehalten von 5 bis 40 Gew.-%, die meist auf einen pH-Wert von 7 bis 10 mittels pH-Wert-Regulantien eingestellt werden. Die wäßrigen Di-

- 11 -

spersionen können ebenfalls mit Hilfe üblicher Apparaturen, vorzugsweise durch Aufsprühen appliziert werden oder durch Zwangsapplikation in einem Bad, vorzugsweise im letzten Waschbad bei der Rohwollwäsche.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen abgemischt mit Emulgatoren und ggf. üblichen Hilfsstoffen werden auf die Wollflocken vor dem Krempelprozeß aufgetragen. In der Regel werden die Kämmöle in Mengen von 0,2 bis 1,5 Gew.-%, vorzugsweise bis 0,6 Gew.-% - bezogen auf Gesamtaktivsubstanzgehalt - auf die Wolle bzw. deren Mischungen aufgelegt.

Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Erstarrungstemperaturen über 25 °C, ausgewählt aus der Gruppe A), B) und C), und vorzugsweise aus der Gruppe B) und C) in Kämmölen ist es möglich, damit beaufschlagte Wolle vor starken mechanischen Beanspruchungen beispielsweise des Krempelprozesses zu schützen. Es werden deutlich reduzierte elektrostatische Aufladungen beobachtet sowie reduzierte Faserlängeneinkürzungen und anfallende Kämmstaube, verglichen mit Gleitmittelverbindungen, die bei 25 °C flüssig sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Glätten von Wolle bei der Kammzugherstellung unter Einsatz von Glättemittel enthaltenden Kämmölen, dadurch gekennzeichnet, daß als Glättemittel eine oder mehrere Verbindungen mit Erstarrungspunkten über 25 °C, ausgewählt aus der Gruppe

A) Dialkylether mit 2 gleichen oder verschiedenen aliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit je 6 bis 22 C-Atomen,

- 12 -

- B) Carbonsäureester von aliphatischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen und
- C) Ester von zwei-, drei- und/oder vierwertigen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen eingesetzt werden.

Einzelheiten zu den genannten Verbindungen als auch zu ihrer Applikation, ist dem Vorstehenden zu entnehmen.

Beispiele

Herstellung der Kämöle

Beispiel 1

78,0 g Stearinsäuremethylester, 8,0 g eines mit 5 Mol Ethylenoxid (EO) ethoxylierten Alkoholgemisches aus 0 bis 2 Gew.-% C₁₂, 27 bis 35 Gew.-% C₁₆, 1 bis 7 Gew.-% C₁₄, 55 bis 75 Gew.-% C₁₈, 0 bis 2 Gew.-% C₂₀, 4,5 g eines mit 6 Mol EO ethoxylierten C₁₂ (70 Gew.-%) und C₁₄ (30 Gew.-%) Fettalkoholgemisches, 5,5 g Alkylbenzolsulfonsäure (Reinheitsgrad 97 %) sowie 4,0 g Diethanolamin wurden bei 60 °C bis 70 °C unter Rühren miteinander vermischt. Man erhielt ein bei Raumtemperatur festes, weißliches Produkt.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden 40,0 g n-Octylbehenat, 20 g gehärteter Rindertalg (Gew.-%: 0,5 C₁₂, 3 - 6 C₁₄, 28 - 42 C₁₆, 41 - 82 C₁₈, 0,5 C₂₀, 0,5 C₂₂), 10,0 g K-Salz des Phosphorsäureesters von Stearyl-cetylalkohol mit 10,5 Mol EO, 9,0 g gehärtetes Rizinusöl mit 25 Mol EO, 9 g Talgalkohol mit 9 Mol Propylenoxid (PO) und 5,5 Mol EO sowie 12 g eines Oleyl-/Cetylalkohols (Gew.-%: 0 - 3 C₁₄, 8 - 30 C₁₆, 60 - 83 C₁₈) mit 10 Mol EO miteinander vermischt. Man erhielt ein festes Produkt mit einem Erweichungspunkt von 40 °C.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden 76,5 g Ethylenglykoldilaurat, 8,0 g eines mit 5 Mol ethoxylierten C_{12/18} Alkoholgemisches (Gew.-%: 0 - 2 C₁₂, 1 - 7 C₁₄, 27 - 35 C₁₆, 55 - 75 C₁₈, 0 - 2 C₂₀), 4,5 g C_{12/C14} Alkohol (Gew.-%: 70 C₁₂, 30 C₁₄) mit 6 Mol EO, 7,0 g Alkylbenzol-

sulfonsäure sowie 4,0 g Diethanolamin vermischt. Man erhielt ein festes Produkt mit einem Erweichungsgrad von 53 bis 55 °C.

Vergleichsbeispiel 1

Käufliches Kämmöl Selbana^R 4554, Fa. Henkel KGaA, enthaltend 60 bis 80 Gew.-% eines bei 25 °C flüssigen Fettsäuremethylesters.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde ein Kämmöl hergestellt analog Beispiel 3 nur mit dem Unterschied, daß anstelle von Ethylenglykoldilaurat der bei Raumtemperatur flüssige Ester von Ethylenglykol mit Talgfettsäure (Gew.-%: ca. 3 C₁₄, 27 - 31 C₁₆, 58 - 68 C₁₈, ca. 1 C₂₀) eingesetzt wurde.

Anwendungsbeispiel 1

Gewaschene und getrocknete Wolle wurde als Flocke (Australische Schweißwolle mit einem mittleren Durchmesser von 21 9 µm und einer durchschnittlichen Länge von 64 mm gemäß Rohwollzertifikat, d. h. nach Schätzung) bei ca. 25 °C und 55 % relativer Feuchte mit wäßrigen Dispersionen der Kämmöle gemäß Beispiel 1 bis 3 und Vergleichsbeispiel 1 und 2 besprüht. Der Auftrag an Kämmöl betrug 0,4 Gew.-% und an Wasser 0,6 Gew.-% - bezogen auf Wollgewicht. Die mittlere Faserlänge H (in mm) wurde nach dem Krempeln aber vor der Verkämmung mit einem Peyer Almeter al 100 bestimmt. Der Kämmling (in %) und der Kammzug (in % bezogen auf gewaschene und getrocknete Flocke) wurde durch Kontrollwägungen bestimmt. In Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse zusammengefaßt.

- 15 -

Tabelle 1

Kämmöl gemäß	H (in mm) vor Verkämmung	Kämmling (in %)	Kammzug (in %)
Beispiel 1	65,4	4,48	90,62
Beispiel 2	66,0	4,97	90,32
Vergleichs- beispiel 1	61,8	5,04	89,98
Beispiel 3	61,2	4,57	90,69
Vergleichs- beispiel 2	58,5	5,38	88,69

Aus Tabelle 1 ist zu erkennen, daß die Ester von Monocarbonsäuren mit Alkanolen (Beispiel 1, 2 und Vergleichsbeispiel 1) insgesamt etwas besser sind als die Ester von Diolen mit Monocarbonsäuren (Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 2). Innerhalb der nach der chemischen Struktur vergleichbaren Ester ist aber ganz klar, daß die erfindungsgemäßen Kämmöle mit festen Estern in allen untersuchten Punkten den flüssigen überlegen sind. So ist die Länge H nach dem Krempeln höher, d. h. die erfindungsgemäßen Kämmöle schützen die Wolle besser vor Einkürzungen (siehe Beispiel 1 im Vergleich zu Vergleichsbeispiel 1 oder Beispiel 3 zu Vergleichsbeispiel 2). Dementsprechend fällt bei den erfindungsgemäßen

- 16 -

Kämmölen auch weniger Kämmling an, d. h. weniger Abfall, und mehr Kammzug.

Anwendungsbeispiel 2

Gewaschene und getrocknete Wolle als Flocke (22,0 bis 22,5 μ und ca. 12 bis 14 % Feuchtigkeitsgehalt) wurden bei ca. 25 °C und 55 % relativer Feuchte, mit Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 besprüht. Der Auftrag an Kämmöl betrug 0,3 Gew.-% und an Wasser 0,7 Gew.-% - bezogen auf das Wollgewicht - auf der Wollflocke. Die elektrostatische Aufladung wurde am Krempelausgang mit einem Eltex-Gerät nach der Induktionsstrommethode (Meßabstand 100 mm) gemessen. Aus Tabelle 2 ist zu erkennen, daß Wollflocken, behandelt mit erfindungsgemäßen Kämmölen, geringere elektrostatische Aufladung aufweisen als gemäß Vergleichsbeispiel 1.

Tabelle 2

Kämmöl gemäß elektrischer Aufladung (KV m⁻¹)

Beispiel 1 - 20

Vergleichs-
beispiel 1 - 50

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verwendung von einer oder mehreren Verbindungen mit Erstarrungspunkten über 25 °C, ausgewählt aus der Gruppe
 - A) Dialkylether mit 2 gleichen oder verschiedenen aliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit je 6 bis 22 C-Atomen,
 - B) Carbonsäureester von aliphatischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen und
 - C) Ester von zwei-, drei- und/oder vierwertigen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomenals Glättemittel in Kämmölen für die Kammzugherstellung von Wolle.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe A), B) und C) mit Erstarrungstemperaturen von 30 °C bis 100 °C, vorzugsweise bis 80 °C, verwendet werden.
3. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der
 - A) Dialkylether mit 2 gleichen oder verschiedenen aliphatischen, gesättigten Kohlenwasserstoffresten mit je 6 bis 22 und vorzugsweise mit je 8 bis 22 C-Atomen,
 - B) Carbonsäureester von aliphatischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen, gesättigten monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen und

- C) Ester von zwei-, drei- und/oder vierwertigen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen verwendet werden.
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der
- B) Carbonsäureester von aliphatischen, gesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen, gesättigten monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen und
- C) Ester von gesättigten zwei-, drei- und/oder vierwertigen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen, gesättigten Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen verwendet werden.
5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der
- B) Carbonsäureester von aliphatischen, gesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen, gesättigten, monofunktionellen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen und
- C) Ester von Ethylenglykol, Diethylenglykol, Butandiole, Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Pentaerythrit und aliphatischen, gesättigten Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen verwendet werden.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus

der Gruppe A), B) und C) in Kämmölen in Mengen von 50 bis 95 Gew.-% in Abmischung mit Emulgatoren sowie ggf. üblichen Hilfsmitteln, verwendet werden.

7. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe A), B) und C) in Kämmölen in Mengen von 50 bis 95 Gew.-%, abgemischt mit Emulgatoren in Mengen von 5 bis 50 Gew.-% sowie gegebenenfalls üblichen Hilfsstoffe in Mengen von 0 bis 20 Gew.-%, verwendet werden.
8. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe A), B) und C) in Kämmölen für die Kammzugherstellung von Wolle verwendet werden, wobei die Kämmöle pur oder in Form von Dispersionen auf die Wollflocken vor dem Krempelprozeß aufgetragen werden.
9. Verfahren zum Glätten von Wolle bei der Kammzugherstellung unter Einsatz von Glättmittel enthaltenden Kämmölen, dadurch gekennzeichnet, daß als Glättmittel eine oder mehrere Verbindungen mit Erstarrungspunkten über 25 °C, ausgewählt aus der Gruppe
 - A) Dialkylether mit 2 gleichen oder verschiedenen aliphatischen Kohlenwasserstoffresten mit je 6 bis 22 C-Atomen,
 - B) Carbonsäureester von aliphatischen Mono- und/oder Dicarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen monofunktionalen Alkoholen mit 1 bis 22 C-Atomen und
 - C) Ester von zwei-, drei- und/oder vierwertigen aliphatischen Alkoholen mit 2 bis 22 C-Atomen und aliphatischen Monocarbonsäuren mit 2 bis 22 C-Atomen

- 20 -

eingesetzt werden.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP92/00903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁵ : D06M 13/224 D06M 13/165

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁵ : D06M C10M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0280206 (HENKEL) 31 August 1988, see the whole document	1-9
X	GB, A, 547667 (GOODINGS et al.) 7 September 1942, see the whole document	1,5
X	GB, A, 208479 (SPIESS) 20 December 1923, see the whole document	1
X	US, A, 2212369 (JAEGER) 20 August 1940, see the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June 1992 (19.06.92)

Date of mailing of the international search report

24 July 1992 (24.07.92)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9200903
SA 58934

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 16/07/92. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0280206	31-08-88	DE-A- 3706362 JP-A- 63227869	08-09-88 22-09-88
GB-A- 547667		US-A- 2238882	
GB-A- 208479		BE-A- 208479 DE-C- 306796 DE-C- 378149 DE-C- 388219 FR-A- 501188 FR-A- 566940 GB-A- 381316 NL-C- 16521 US-A- 1598402	
US-A- 2212369		None	

EPD FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/00903

I. KLASSEFIZIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifizierungssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC
 Int.Cl.5 D 06 M 13/224 D 06 M 13/165

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷

Klassifizierungssystem

Klassifizierungssymbole

Int.Cl.5

D 06 M

C 10 M

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹

Art. ⁹	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
X	EP,A,0280206 (HENKEL) 31. August 1988, siehe das ganze Dokument ---	1-9
X	GB,A, 547667 (GOODINGS et al.) 7. September 1942, siehe das ganze Dokument ---	1,5
X	GB,A, 208479 (SPIESS) 20. Dezember 1923, siehe das ganze Dokument ---	1
X	US,A,2212369 (JAEGER) 20. August 1940, siehe das ganze Dokument -----	1

⁹ Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ¹⁰:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann zubelegend ist
- "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts
19-06-1992	24. 07. 92
Internationale Recherchebehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten
EUROPAISCHES PATENTAMT	Maria Peis <i>Maria Peis</i>

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9200903
SA 58934

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 16/07/92.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0280206	31-08-88	DE-A- 3706362 JP-A- 63227869	08-09-88 22-09-88
GB-A- 547667		US-A- 2238882	
GB-A- 208479		BE-A- 208479 DE-C- 306796 DE-C- 378149 DE-C- 388219 FR-A- 501188 FR-A- 566940 GB-A- 381316 NL-C- 16521 US-A- 1598402	
US-A- 2212369		Keine	

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82